

<p>97-229847/21</p> <p>MITSUBISHI CHEM CORP</p> <p>94.04.28 94JP-092251 (95.11.07) C08F 4/642, 4/64, 10/00</p> <p>Catalyst, for polymerising olefin - prep'd. by carrying cpd. of transition metal of Gp.=IVB contg. conjugated sulphur-membered ring, ligand, etc. providing good particle properties</p> <p>C97-073770</p>	<p>MITU 94.04.28</p> <p>*JP 07292019-A</p> <p>The catalyst for polymerising olefin is prepared by carrying (A) a cpd. of a transition metal of IVB-VIB gp. which contains at least one of a conjugated 5-membered ring ligand and (B) a reaction prod. of (i) an organic aluminium cpd. with (ii) a cpd. of formula R'B(OH)₂ (I) on (C) fine particle carrier.</p> <p>In (I), R = 1-10C hydrocarbon or halogen-contg. hydrocarbon cpd.</p> <p><u>ADVANTAGE</u></p> <p>Polyolefin having good particle properties can be produced with the catalyst in high yield without using a high-cost methylalumoxane.</p> <p><u>PREFERRED MATERIAL</u></p> <p>(A) is a cpd. of formula</p> <p>Qa(C₅H_(5-a-b)R³b)(C₅H_(5-a-c)R⁴c)MeXY (I) or</p> <p>Sa(C₅H_(5-a-d)R⁵d)ZMeXY (II).</p>	<p>A(2-A6, 2-A6E, 2-A7A, 2-D, 4-G1A, 12-W11K) E(5-B2, 5-C, 5-C2, 5-E, 5-G, 5-L, 5-M, 5-N)</p> <p>In the formulae, Q = binding gp. crosslinking two conjugated 5-membered ring ligands;</p> <p>S = binding gp. crosslinking a conjugated 5-membered ring ligand with Z gp.;</p> <p>R³-R⁵ = 1-20C hydrocarbon, halogen, alkoxy, Si-contg. hydrocarbon, P-contg. hydrocarbon, N-contg. hydrocarbon or B-contg. hydrocarbon; Me = a transition metal of IVB-VIB ;</p> <p>Z = -O-, -S-, 1-20C alkoxy, 1-20C thioalkoxy, 1-40C Si-contg. hydrocarbon, 1-40C N-contg. hydrocarbon or 1-40C P-contg. hydrocarbon;</p> <p>X, Y = H, halogen, 1-20C hydrocarbon, 1-20C alkoxy, amino, 1-20C P-contg. hydrocarbon, e.g., diphenylphosphine, or 1-20C Si-contg. hydrocarbon;</p> <p>a = 0 or 1;</p> <p>when a is 0, b, c, d is each 0-5 and when a is 1, b, c and d are each 0-4.</p> <p>(B) is a reaction product of an organic aluminium cpd. of formula (R²)₃Al (III) or (R²)₂-Al-O-Al-(R²)₂ (IV), with alkyl boric acid, i.e., methylboric acid, ethyl boric acid, isopropylboric acid, n-propyl boric acid, n-butyl boric acid, iso-butylboric acid, n-hexylboric acid,</p> <p>[JP 07292019-A+]</p>
---	--	--

cyclohexylboric acid, phenylboric acid, 3,5-difluorophenylboric acid, pentafluorophenylboric acid or 3,5-bis(trifluoromethyl)phenylboric acid.
In the formulae, R² = H, halogen, siloxy, 1-6C alkylene-crosslinked siloxy or 1-10C hydrocarbon and at least one of R² is 1-10C hydrocarbon.

(C) is :

- (a) α-olefin polymer, i.e., polyethylene, polypropylene, polybutene-1, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-hexene-1 copolymer, propylene-butene-1 copolymer, propylene-hexene-1 copolymer or propylene-divinylbenzene copolymer, (b) an aromatic unsat'd hydrocarbon polymer, i.e., polystyrene or styrene-divinylbenzene copolymer, (c) polar gp.-contg. polymer selected from polyacrylate, polymethacrylate, polyacrylonitrile, polyvinyl chloride, polyamide, polyphenylenether, PET or polycarbonate, (d) is SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, SiO₂, MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-Cr₂O₃ or SiO₂-TiO₂-MgO,
- (e) inorganic halides, i.e., MgCl₂, AlCl₃ or MnCl₂,
- (f) inorganic halide, i.e., MgCl₂, AlCl₃ or MnCl₂,
- (g) inorganic carbonate, sulphate or nitrate, i.e., Na₂CO₃, K₂CO₃,

CaCO₃, MgCO₃, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃ or Mg(NO₃)₂ or (h) inorganic hydroxide, i.e. Mg(OH)₂, Al(OH)₃ or Ca(OH)₂. (C) has particle dia. of 1-3000 μm and has the sum of the vol. of the fine pore having pore dia. of 0.05-2 μm, 0.006-10 μm.

PREPARATION

Prepn. of an olefin polymer comprises polymerising olefin under contact condition of the olefin with the above polymerisation catalyst.

EXAMPLE

10 g porous polypropylene, 9 mmol, calculated as Al atom, of component (B1) and 90 μmmol of dimethylsilyl(isopropylidene)zirconium dichloride (A1) were introduced in a flask and dried in N₂ over 2 hrs. to give a solid catalyst, 16.6 g. (B1) was prepared by reacting 2.04 g n-butyl boric acid, 30 mmol triisobutyl aluminium and 10 mmol triethyl aluminium. When ethylene was polymerised with the obtd. solid catalyst, the activity was 14.3,00 g polyethylene/g component (A1). (13pp090DwgNo.0/0)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-292019

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 域内整理番号 F I 技術表示箇所
C 08 F 4/642 MFG
4/64 MFG
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平6-92251
(22)出願日 平成6年(1994)4月28日

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 桜野利彦
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内
(72)発明者 黒川秀樹
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内
(72)発明者 山本和弘
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内
(74)代理人 弁理士 佐藤一雄 (外2名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造法

(57)【要約】

【目的】 高価なメチルアルモキサンを使用することなく、粒子性状が良好なポリオレフィンを高収率で提供する、オレフィン重合用触媒及び重合法を提供。

【構成】 下記成分A及びBを、成分Cに担持させたものであることを特徴とする、オレフィン重合用触媒、並に、該触媒にオレフィンを接触させて重合させることを特徴とする、オレフィンの重合法。

A : 共役五員環配位子を少くとも1個有するIVB～VIB族遷移金属化合物

B : (i) 有機A₁化合物と(ii) R¹-B(OH)₂との反応生成物 (R¹はC₁～C₁₀の炭化水素化合物、あるいはハロゲン含有炭化水素化合物)

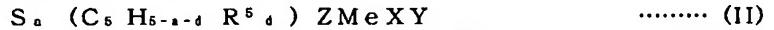
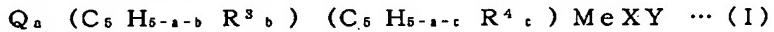
C : 微粒子担体

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の成分(A)および成分(B)を、成分(C)に担持させたものであることを特徴とする、オレフィン重合用触媒。

成分(A)：共役五員環配位子を少くとも1個有するIVB～VIB族遷移金属化合物

成分(B)：(i) 有機アルミニウム化合物と(ii) R¹ B*



(Qは、二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を、Sは、共役五員環配位子とZ基とを架橋する結合性基を、R³～R⁵は、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、またはホウ素含有炭化水素基を、Meは、周期律表IVB～VIB族遷移金属を、Zは、酸素(-O-)、イオウ(-S-)、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のチオアルコキシ基、炭素数1～40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～40の窒素含有炭化水素基、または炭素数1～40のリン含有炭化水素基を、XおよびYは、各々独立して水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20のリン含有炭化水素基(具体的には、たとえばジフェニルホスフィン基)、または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を、aは、0または1の数を、b～dは、aが0のとき、0≤b≤5、0≤c≤5、0≤d≤5の数を、aが1のとき、0≤b≤4、0≤c≤4、0≤d≤4の数を、それぞれ示す)

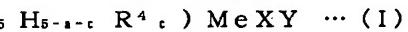
R² A 1
(R²)₂-A 1-O-A 1-(R²)₂
(R²は、水素、ハロゲン、シロキシ基、炭素数1～6のアルキレン架橋シロキシ基または炭素数1～10の炭化水素残基であり、複数あるR²は同一でも異なってよい、但し3個あるいは4個存在するR²のうち、少くとも1個は炭素数1～10の炭化水素残基である)

【請求項4】成分(C)が、(イ)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-ブリデン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、ブリデン-ブテン-1共重合体、ブリデン-ヘキセン-1共重合体、ブリデン-ジビニルベンゼン共重合体から選ばれるα-オレフィン重合体、(ロ)ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等の芳香族不飽和炭化水素重合体、(ハ)ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートから選ばれる極性基含有重合体、(ハ) SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、BaO、CaO、ZnO、BaO、ThO₂、SiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOから選ばれる無機酸化物、(ニ)MgCl₂、AlCl₃、MnCl₂から選ばれる無機ハロゲン化物、(ホ)Na₂CO₃、K

* (OH)₂との反応生成物(但しR¹は炭素数1～10の炭化水素化合物、あるいはハロゲン含有炭化水素化合物)

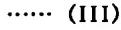
成分(C)：微粒子担体

【請求項2】成分(A)が、下記の一般式(I)あるいは(II)で表わされるものである、請求項1に記載のオレフィン重合用触媒。



10炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を、aは、0または1の数を、b～dは、aが0のとき、0≤b≤5、0≤c≤5、0≤d≤5の数を、aが1のとき、0≤b≤4、0≤c≤4、0≤d≤4の数を、それぞれ示す)

【請求項3】成分(B)が、(i)下記の一般式(III)または(IV)で表わされる有機アルミニウム化合物と、(ii)メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-ブロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、1-s-o-ブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸および3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、から選ばれるアルキルボロン酸との反応生成物である、請求項1または2のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒。



2 CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂から選ばれる無機の炭酸塩、硫酸塩または硝酸塩、または(ヘ)Mg(OH)₂、Al(OH)₃、Ca(OH)₂から選ばれる無機の水酸化物である、請求項1～3のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項5】成分(C)が、粒子径が1～3000μmのものであり、かつ細孔径0.05～2μmに存在する細孔の容積の和が0.006～10μmの範囲に存在する全細孔の細孔容積の総和の50%以上であるものである、請求項1～4のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載のオレフィン重合用触媒にオレフィンを接触させて重合させることを特徴とする、オレフィン重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこれを用いたオレフィン重合体の製造法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、オレフィン類の重合に適用した場合に、高価なメチルアルモキサンを用いなくても高活性を発現し、粒子性状の良好な重合体の製造を可能とするオレフィン重合用触媒、並びにこれを用いてなるオレフィン重合体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ジルコノセン化合物とアルモキサンの組み合わせによる高活性なオレフィン重合用触媒の提案がなされている(特開昭58-19309号および同60-35007号各公報)。また、その配位子の構造を設計することにより種々の立体規則性重合体の製造を可能にする提案がある(特開昭61-130314号、同63-295607号、特開平1-301704号および同2-41303号各公報)。これらの提案では高活性で分子量分布が狭い重合体の製造が可能であるが、その反面、触媒が溶媒トルエンに可溶であるために非常に粒子径の細かい(通常1~50μm程度)重合体しか得られず、工業的に高効率で重合体を生産することは難しかった。また、この方法は、多量のアルモキサンを使用する必要があって、高コストとなる。このような問題を解決するために種々の提案がなされている。特開昭64-51408号、特開平1-275609号および同3-140305号各公報では、アルモキサンとメタセン化合物を予備接触させることにより生成ポリマーの粒子化を行なっている。しかし、この方法で粒子化が可能なのは、プロピレン溶媒を用いるいわゆる液相パルク重合に限られ、不活性溶媒を用いるスラリー重合や気相重合では制御された粒径をもつポリマーは得られない。

【0003】特開昭61-296008号、同63-51407号、同63-152608号およびWO88-05058号各公報には、触媒成分を無機酸化物、特にシリカ上に担持させた触媒が提案されている。

【0004】また、特開昭63-92621号およびWO88-05058号各公報には、ポリエチレン粒子への触媒成分の担持が提案されている。これらの技術により、気相重合の場合でも粒状のポリマーの製造が可能になったが、本発明者らが知る限りでは、担体あたりの活性が不充分で、製品中に担体が残査となって品質低下をおこしたり、高価なメチルアルモキサンを多量に使うため問題がある。

【0005】一方、高価なアルモキサンを用いない技術として、特表平1-501950号、同1-502036号、特開平3-179005号、同3-207703号、同3-207704号各公報には、有機ホウ素化合物、たとえば、トリス(ペントフルオロフェニル)ホウ素に代表されるルイス酸、カルボラン、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、に代表されるアニオン性化合物を用いたり、さらには、有機ホウ素化合物とトリアルキルアルミニウムを共存させて用いる触媒の提案がなされている。また、特開平3-234709号、同4-142306号、同5-148316号、同5-239138号、および同5-247128号各公報には、有機ホウ素系助触媒を担持させた触媒系の提案がなされている。しかし、本発明者らが知るところでは、こ

れらの触媒系は担体を用いない系に比べて著しく活性の低下を引きおこすため、メチルアルモキサンを用いないにもかかわらず、コストカットの効果が低く、また担体あたりの活性も不充分であるので改良が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、スラリー重合や気相重合に適用した場合でも、粒子性状の良好なポリマーを、高価なメチルアルモキサンを使用することなく、高収率で生成することを可能にする触媒を提供するとともに、そのような触媒を用いてオレフィン重合体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

＜要旨＞本発明は、上記の目的に対し鋭意検討した結果として見出されたものである。

【0008】すなわち、本発明によるオレフィン重合用触媒は、下記の成分(A)および成分(B)を成分(C)担持させたものであること、を特徴とするものである。

【0009】成分(A)：共役五員環配位子を少くとも1個有するIVB～VIB族遷移金属化合物

成分(B)：(i) 有機アルミニウム化合物と(ii) R¹B(OH)₂との反応生成物(但しR¹は炭素数1~10の炭化水素化合物、あるいはハロゲン含有炭化水素化合物)

成分(C)：微粒子担体

また、本発明は、上記の触媒を用いたオレフィン重合体の製造法を提案するものである。

＜効果＞本発明は、高価なメチルアルモキサンを使用することなく、粒子性状が良好なポリオレフィンを高収率で提供することを可能にするものである。このような効果は、従来技術からは全く予見できないものであると解される。

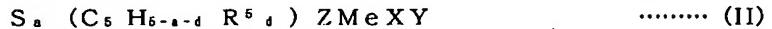
【発明の具体的説明】

【触媒】本発明の触媒は、成分(A)および成分(B)を、成分(C)に担持させることにより得られたものである。ここで「成分(A)および成分(B)を、成分(C)に担持させることにより得られたもの」とは、成分(A)および成分(B)を附加的にそれ以外の合目的的な成分の共存下に成分(C)に担持させることにより得られたものを包含する。また、「担持」は、含浸を包含するものとする。

＜成分(A)＞本発明の成分(A)は、共役五員環を少なくとも1個有する周期律表IVB～VIB族遷移金属化合物である。具体的には、下記の一般式(I)または(I')で表わされる遷移金属化合物がある。

【0010】

5



ここで、Qは二つの共役五員環配位子間を架橋する結合性基を、Sは共役五員環配位子とZ基とを架橋する結合性基を表わす。QおよびSの具体例は、(イ) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、フェニルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等のC₁～C₄アルキレン基もしくはシクロヘキシレン基、またはその側鎖低級アルキルまたはフェニル置換体、(ロ) シリレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基もしくはオリゴシリレン基またはその側鎖低級アルキルまたはフェニル置換体、(ハ) ゲルマニウム、リン、空素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素基、すなわち架橋基として必要なこれら元素の2価の原子価を除いた炭化水素基、好ましくは低級アルキル基またはフェニル基、あるいはヒドロカルビルオキシ基、好ましくは低級アルコキシ基、具体的には(CH₃)₂Ge基、(C₆H₅)₂Ge基、(CH₃)P基、(C₆H₅)P基、(C₄H₉)N基、(C₆H₅)N基、(CH₃)B基、(C₄H₉)B基、(C₆H₅)B基、(C₆H₅)Al基、(CH₃O)Al基等、である。好ましくはアルキレン基およびシリレン基である。aは0または1である。QおよびSの架橋基としての長さは、比較的短いものが好ましく、具体的には、たとえば1～3原子、好ましくは1～2原子、が適當である。この場合に、シクロアルキレン基およびフェニレン基は、1原子と数えるものとする。従って、好ましいQおよびSは、たとえばメチレン基(1原子)、イソプロピレン基(1原子)、エチレン基(2原子)シリレン基(1原子)、ジメチルシリレン基(1原子)およびジシリレン基(2原子)である。

【0011】上記一般式において、(C₅H_{5-a-b}R³_b)、(C₅H_{5-a-c}R⁴_c)および(C₅H_{5-a-d}R⁵_d)で表わされる共役五員環配位子は、それぞれ別個に定義されているけれども、b、cおよびd、ならびにR³、R⁴およびR⁵の定義そのものは同じであるから(詳細後記)、この三つの共役五員環基は同一でも異なってもよいことはいうまでもない。

【0012】この共役五員環基の一つの具体例は、b=0(あるいはc=0、d=0)のシクロペンタジエニル基(架橋基QあるいはS以外の置換基のない)である。この共役五員環基がb≠0(あるいはc≠0、d≠0)であって置換基を有するものである場合、R³(あるいはR⁴、R⁵)の一つの具体例は、炭化水素基(C₁～C₂₀、好ましくはC₁～C₁₂)であるが、この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数個存在するときにその隣接する2個がそれぞれの他端で結合してシクロペンタジエニル

50

6

基の一部と共に環を形成してもよい。後者の代表例は、R³(あるいはR⁴、R⁵)が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの、すなわちこの共役五員環基がインデニル基またはフルオレニル基であるものである。すなわち、この共役五員環基の代表例は、置換または非置換の、シクロペンタジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基である。

【0013】R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ、上記のC₁～C₂₀、好ましくはC₁～C₁₂の炭化水素基の外に、ハロゲン基(たとえば、フッ素、塩素、臭素)、アルコキシ基(たとえば、C₁～C₁₂のもの)、ケイ素含有炭化水素基(たとえば、ケイ素原子を-S(=R)(R')(R'')の形で含む炭素数1～24程度の基)、リン含有炭化水素基(たとえば、リン原子を-P(=R)(R')の形で含む炭素数1～18程度の基)、空素含有炭化水素基(たとえば、空素原子を-N(=R)(R')の形で含む炭素数1～18程度の基)あるいはホウ素含有炭化水素基(たとえば、ホウ素原子を-B(=R)(R')の形で含む炭素数1～18程度の基)である。b(あるいはc、d)が2以上であってR³(あるいはR⁴、R⁵)が複数個存在するときは、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0014】b、cおよびdは、aが0のときは0≤b≤5、0≤c≤5、0≤d≤5を、aが1のときは0≤b≤4、0≤c≤4、0≤d≤4を満足する整数である。

【0015】Meは周期律表IVB～VIB族遷移金属、好ましくはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムである。特にジルコニウムが好ましい。

【0016】Zは酸素(-O-)、イオウ(-S-)、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40、好ましくは1～18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～40、好ましくは1～18の空素含有炭化水素基、炭素数1～40、好ましくは1～18のリン含有炭化水素基である。

【0017】XおよびYは、各々独立して水素、ハロゲン基、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(具体的には、たとえばジフェニルホスフィン基)、あるいは炭素数1～20、好ましくは1～12のケイ素含有炭化水素基(具体的には、たとえばトリメチルシリル基)である。XとYとは同一でも異なっていてもよい。これらのうちハロゲン基、炭化水素基が好ましい。

【0018】Meがジルコニウムである場合のこの遷移

金属化合物の具体例は、下記の通りである。

【0019】(イ) 架橋する結合基を有せず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば

(1) ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(2) ピス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(3) ピス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(4) ピス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(5) ピス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(6) ピス(ベンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(7) ピス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(8) ピス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(9) ピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(10) ピス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(11) ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、(12) ピス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、(13) ピス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、(14) ピス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、(15) ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(16) ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、(17) ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル、(18) ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(19) (シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(20) (シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド等。

【0020】(ロ) アルキレン基で架橋した五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば

(1) メチレンピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(2) エチレンピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(3) エチレンピス(インデニル)ジルコニウムモノハイドライドモノクロリド、(4) エチレンピス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、(5) エチレンピス(インデニル)ジルコニウムモノメトキシモノクロリド、(6) エチレンピス(インデニル)ジルコニウムジエトキシド、(7) エチレンピス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(8) エチレンピス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、(9) エチレンピス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(10) エチレンピス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(11) エチレンピス(2, 4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(12) エチレンピス(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(13) エチレンピス(2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、(14) エチレン(2, 4-ジメチルシクロベ

ンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(15) エチレン(2-メチル-4-t-tertブチルシクロペンタジエニル)(3'-tertブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(16) エチレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(17) イソプロピリデンピス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(18) イソプロピリデンピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(19) イソプロピリデンピス(2, 4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(20) イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(21) イソプロピリデン(2-メチル-4-t-tertブチルシクロペンタジエニル)(3'-tertブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(22) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(23) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリドヒドリド、(24) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(25) メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、(26) メチレン(シクロペンタジエニル)(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(27) メチレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(28) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(29) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(30) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(31) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(32) イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(33) イソプロピリデン(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(34) イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(35) イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(36) エチレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(37) エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウ

ムジクロリド、(38) エチレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(39) エチレン (2, 5 - ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(40) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(41) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(42) シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(43) シクロヘキシリデン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0021】(ハ)シリレン基架橋五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えは

(1) ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4, 4 - メチル - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 4 - シラインデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルシリレンビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレンビス (2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレンビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレン (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(9) フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(10) フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、(11) フェニルメチルシリレンビス (2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(12) フェニルメチルシリレン (2, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(13) フェニルメチルシリレン (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' - トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(14) フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(15) ジフェニルシリレンビス (2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(16) ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(17) ジフェニルシリレンビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(18) ジフェニルシリレンビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(19) テ

トラメチルジシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(20) テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(21) テトラメチルジシリレン (3 - メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(22) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(23) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(24) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(25) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(26) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(27) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(28) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(29) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(30) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(31) ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(32) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレン (3 - t - プチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(34) ジメチルシリレン (2 - エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(35) ジメチルシリレン (2, 5 - ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(36) ジエチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(38) ジメチルシリレン (2 - エチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(39) ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(40) ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(41) ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(42) ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(43) ジメチルシリレン (ジエチ

11

ルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0022】(二) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素基で架橋された五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば

(1) ジメチルゲルマニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルマニウム(シクロペンタジエニル) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(3) メチルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(4) フェニルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(5) フェニルホスフィノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(6) エチルボラノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルアミノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(8) フェニルアミノ(シクロペンタジエニル) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0023】(ホ) 五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、例えば

(1) ベンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(フェニル)アミドジルコニウムジクロリド、(2) インデニル-ビス(フェニル)アミドジルコニウムジクロリド、(3) ベンタメチルシクロペンタジエニル-ビス(トリメチルシリル)アミドジルコニウムジクロリド、(4) ベンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(t-ブチルアミド)ジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)フェニルアミドジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)デシルアミドジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル)ビス(トリメチルシリル)アミド)ジルコニウムジクロリド、(9) ジメチルゲルマン(テトラメチルシクロペンタジエニル)フェニルアミドジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0024】(ヘ) また、上記(イ)～(ホ)の化合物の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等に置きかえたものも使用可能である。

【0025】さらに、本発明では、遷移金属成分、成分(B)、として上記(イ)～(ヘ)に例示したジルコニウム化合物の中心金属をジルコニウムからチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデンまたはタンクス汀等に換えた化合物も用いることができる。

【0026】これらのうちで好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物およびチタニウム化合物である。さらに好ましいのは、アルキレン基あるいはシリレン基で架橋したチタニウム化合物、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物である。

<成分(B)>成分(B)は、有機アルミニウム化合物

10

12

(成分(i))とアルキルボロン酸(成分(ii))との反応生成物である。

(1) 成分(i)

成分(i)は有機アルミニウム化合物である。

【0027】成分(i)の有機アルミニウム化合物の好ましい具体例としては、一般式 R^2_3A1 または $(R^2)_2-A1-O-A1-(R^2)_2$ で表わされるものがある(但し、 R^2 は水素、ハロゲン、シロキシ基、低級アルキレン(C1～6程度)架橋シロキシ基または炭素数1～10の炭化水素残基であり、複数ある R^2 は同一でも異なってもよい。但し、3個あるいは4個存在する R^2 のうち、少くとも1個は炭素数1～10の炭化水素残基である)。

【0028】具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジメチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)、ジメチルアルミニウム(トリエチルシロキシド)、ジエチルアルミニウム(トリメチルシロキシド)などのアルキルアルミニウムシロキシド、(ホ)テトライソブチルアルモキサン、テトラエチルアルモキサン等のテトラアルキルアルモキサンなどが例示される。これらを複数種混合して用いることも可能である。

【0029】これらの有機アルミニウム化合物のうちで好ましいものは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のメチルアルミニウム、エチルアルミニウムおよびイソブチルアルミニウムの誘導体である。さらに好ましいものは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、およびその混合物である。

(2) 成分(ii)

成分(ii)は、一般式 $R^1B(OH)_2$ で表わされるアルキルボロン酸である(R^1 は、炭素数1～10、好ましくは1～6、の炭化水素残基を表わす)。このようなアルキルボロン酸の具体例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、iso-ブチルボロン

酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸および3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、等が例示される。これらのうちで好ましいものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、iso-ブチルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸およびペンタフルオロフェニルボロン酸等である。さらに好ましいものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、n-ブチルボロン酸およびイソブチルボロン酸である。

(3) 成分(i)と成分(ii)との接触

成分(i)及び成分(ii)を反応させる場合の使用比は任意であるが、成分(i)と成分(ii)のモル比が10/1~1/10、好ましくは4/1~1/4、特に好ましくは2/1となるようにするのが好適である。また、成分(i)および成分(ii)の接触反応は、通常、不活性ガス雰囲気下で不活性溶媒中で実施される。接触方法は、種々の方法が可能である。例えば(イ)トルエン溶媒中に成分(i)を混合し、次いで成分(i)のトルエン希釈溶液を滴下して反応させる方法、(ロ)ヘキサン希釈の成分(i)溶液中で、成分(ii)を固体で供給して反応させる方法、

(ハ)成分(i)と成分(ii)をトルエンに希釈し、各々を等速で別の容器に滴下し反応させる方法、等が例示される。成分(i)と成分(ii)の反応温度及び反応時間は任意であるが、一般には急激な反応で副反応も起りやすいことから、両成分を低温、例えば-78~30℃、好ましくは-78~10℃で混合した後、徐々に昇温、例えば-10~70℃とする方法が好ましい。反応時間は、目的生成物が得られる限りにおいては任意であるが、一般には1分~24時間の範囲でおこなわれる。

<成分(C)>成分(C)は微粒子担体である。微粒子担体は、有機および無機のいずれであってもよい。有機化合物担体としては、(イ)α-オレフィン重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体等、

(ロ)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えばポリスチレン、ステレン-ジビニルベンゼン共重合体等および(ハ)極性基含有重合体、例えばポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ならびにイオン交換樹脂として知られているもの、等が例示される。無機担体としては、(イ)無機酸化物、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 SiO_2-MgO 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 SiO_2-Cr_2

10

20

30

40

50

O_3 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ 等、(ロ)無機ハロゲン化物、例えば MgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 等、(ハ)無機の炭酸塩、硫酸塩ないし硝酸塩、例えば Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等、(二)無機の水酸化物、例えば Mg(OH)_2 、 Al(OH)_3 、 Ca(OH)_2 等が例示される。

【0030】これらの担体は、通常0.006~10μmの細孔の容積が0.1cc/g以上、好ましくは0.3cc/g以上、さらに好ましくは0.8cc/g以上、存在するものが用いられる。特に0.05~2μmに存在する細孔の容積の和が、0.006~10μmの範囲に存在する全細孔の細孔容積の総和の50%以上あるものが有効である。

【0031】この担体は、「微粒子状担体」であるから、その粒子径は十分に小さいものであるべきである。好ましい粒径は、一般には1~3000μm、好ましくは5~2000μm、さらに好ましくは10μm~1000μm、の範囲である。

<任意成分>本発明の触媒は、前述の成分(A)および成分(B)を成分(C)に担持することにより得られるが、その効果を損わない限りにおいて任意の成分を使用することが可能である。加えることが可能な任意成分としては、例えば H_2O 、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物、トリエチルボラン、トリフェニルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルカルビルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等の有機ホウ素化合物を例示することができる。

<触媒の調製>本発明の触媒は、成分(A)および成分(B)を成分(C)に担持させることにより得ることができる。成分(A)および成分(B)を成分(C)に担持させる方法は任意であって、「含浸」を包含することは前記したところであるが、一般には、(イ)成分(A)および成分(B)をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、成分(C)と混合した後、溶媒を減圧下あるいは不活性ガス気流下で留去する方法、(ロ)成分(A)および成分(B)を溶解した後、固体が析出しない範囲内で濃縮し、次いで濃縮液の全量を粒子内に保持できる量の成分(C)を加える方法、(ハ)成分(C)に成分(B)を担持させ、次いで成分(A)の不活性溶媒への希釈液を滴下する方法、(二)成分(A)を成分(C)に担持し、次いで成分(B)の不活性溶媒への希釈液を滴下する方法等が例示される。

【0032】本発明の成分(A)は一般には固体であり、また成分(B)は自然発火性を有するため、両者を

15

不活性溶媒に希釈して使用する場合がある。この目的に使用する不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロプロパン、クロロベンゼン等が用いられる。

【0033】各成分の使用量は任意であるが、活性あるいは経済性を考えると、一般には成分(C) 1グラムに対し成分(A) の化合物の使用量が0.00001～1グラム、好ましくは0.0001～0.1グラム、さらに好ましくは0.0005～0.05グラム、である。成分(B) の使用量は、成分(C) 1グラムに対して、0.0001～10グラム、好ましくは、0.001～5グラム、さらに好ましくは0.005～2グラム、である。また、成分(A) の遷移金属(M) と成分(B) のA1の原子比で1:0.1～1:100,000、好ましくは1:1～1:10,000、さらに好ましくは3:3,000の範囲で使用される。

【0034】また、上記で得られた成分(A) 、成分(B) および成分(C) らなる成分を、オレフィンと接触させて、このオレフィンを少量重合させることからなる予備重合に付すことも可能である。予備重合は、一般に不活性溶媒中で行なうスラリー重合法、気相条件下でおこなう気相重合法がとられる。その際に使用するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、スチレン、ジビニルベンゼン、あるいはそれらの混合物が好ましい。また、分子量制御のために必要に応じて水素を共存使用することも可能であり、また、反応を制御するために窒素等の不活性ガスを共存させて行なうことも可能である。予備重合は、-78℃～100℃、好ましくは-78℃～50℃、の範囲で行なう。予備重合時間は、1分～24時間、好ましくは5分～10時間、の範囲であり、予備重合量は、固体成分1グラムあたり0.01～500グラム、好ましくは0.05～100グラム、さらに好ましくは0.1～30グラム、の範囲である。予備重合は、温度および(または)圧力に関して本重合よりも温和な条件で行なうことがふつうである。

<オレフィンの重合>本発明の触媒は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、溶融重合にも適用される。また連続重合、回分式重合に適用される。

【0035】溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ベンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素溶媒の単独あるいは混合物が用いられる。

【0036】重合温度は-78～200℃程度、好ましくは-20～100℃、である。反応系のオレフィン圧には特に制限がないが、好ましくは常圧～50kg/cm²-Gの範囲である。また、重合に際しては公知の手

10

20

30

40

50

16

段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入により分子量調節を行なうことができる。

【0037】本発明の触媒により重合するオレフィン(本発明ではエチレンも包含する)、即ち本発明の方法において重合反応に用いられるオレフィンは、炭素数2～20、好ましくは2～10、のα-オレフィンである。具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなど、特に好ましくはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン及び4-メチル-1-ペンテンがある。これらのα-オレフィン類は、二種以上混合して重合に供することもできる。

【0038】また、本発明の触媒は、上記オレフィン類とエチレンとの共重合も可能である。さらには、上記α-オレフィンと共重合可能な他の単量体、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,8-ノナジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような共役および非共役ジエン類、または、シクロプロパン、シクロブテン、シクロペニン、ノルボルネン、ジシクロペニタジエンなどの様な環状オレフィンの共重合にも有効である。

【0039】このような成分(A)～(C) からなる本発明による触媒は、これのみで重合可能な事は言うまでもないが、必要に応じて、例えば溶媒や反応系の被毒の防止のために付加成分として有機アルミニウムを重合時に共存させて使用することも可能である。有機アルミニウム化合物の好ましい具体例としては、(イ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ) ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムトリメチルシリコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、(ホ) メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが例示される。これらを複数種混合して用いることも可能である。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。さらに好ましいものは、メチル基、エチル基、及びイソブチル基を有する有機アルミニウム化合物である。

【0040】

【実施例】

<実施例-1>

(1) 触媒成分(A)の製造

ジメチルシリルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドを、J. Orgmet. Chem. (342)21~29 1988及びJ. Orgmet. Chem. (369)359~370 1989に従って合成した。

【0041】具体的には、窒素置換した300ミリリットルフラスコに、ビス(インデニル)ジメチルシラン5.4gをテトラヒドロフラン150ミリリットルに希釈し、-50℃以下に冷却した後、n-ブチルリチウム(1.6M/L)を23.6ミリリットルを30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間かけて室温まで昇温し、室温下で4時間反応させて反応液Aを得た。

【0042】窒素置換した500ミリリットルフラスコに、テトラヒドロフラン200ミリリットル導入し、-50℃以下に冷却した後、四塩化ジルコニウム4.38グラムをゆっくり導入した。次いで反応液Aを全量導入した後、3時間かけてゆっくり室温まで昇温した。室温下で2時間反応させた後、さらに60℃に昇温し2時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去した後、トルエン100ミリリットルに溶解し、再留去によりジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド粗結晶を3.86グラム得た。

【0043】次いで、この粗結晶をジクロロメタン150ミリリットルに溶解し、500ミリリットルオートクレーブに導入し、白金-カーボン(0.5重量%白金担持)触媒5グラム導入後、 $H_2 = 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、50℃の条件下で5時間水添反応を行なった。反応終了後、触媒を濾別した後、溶媒を減圧留去し、トルエンで抽出した後再結晶することにより、目的のジメチルシリルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド1.26グラムを得た。

(2) 成分(B)の製造

充分に窒素置換した攪拌機及び還流コンデンサー付の500ミリリットルフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入した。次いでn-ブチルボロン酸を2.04g(20ミリモル)導入し-50℃以下に冷却した。次いでトリイソブチルアルミニウム30ミリモルとトリエチルアルミニウム10ミリモルをトルエン100ミリリットルに混合希釈し、滴下ロートで30分かけて滴下した。滴下終了後、反応温度を3時間かけてゆっくり昇温した。-20℃~-5℃の範囲でガスの発生が見られた。20℃に昇温後、さらに2時間攪拌し、反応を終結させて目的の成分(B)を得た。この溶液中にはアルミニウム原子で0.2mM/cc含まれていた。

(3) 固体触媒の製造

成分(C)としてアクゾ社製の多孔質ポリプロピレンパウダー(商品名;「Accurel」200~400μ

m分級品)を使用した。このパウダーの細孔径0.05μ~2.0μの間の細孔容積は1.89cc/g、0.006μ~10μの間の全細孔容積は2.54cc/gであった。

【0044】充分に窒素置換した300mlフラスコに、成分(i)として上記のアクゾ社製の多孔質ポリプロピレン(200μ以下)を10グラム、上記で得た成分(B)をA1原子換算で9ミリモル、および成分(A)を90マイクロモル導入した。導入後、溶媒のトルエンを攪拌しながら窒素気流下で2時間かけて乾燥して目的の固体触媒を16.6g得た。

(4) エチレンの重合

内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブに、充分に脱水および窒素置換した食塩を80グラム導入した後、オートクレーブを60℃に昇温しエチレンで置換した。次いで上記で得た固体触媒を1グラム(成分(A)2.45mg)導入した後、水素を50cc導入し70℃でエチレン圧力7kg/cm²Gで2時間反応させた。反応終了後、固体を回収し、多量の水で食塩を洗い流した後、乾燥させたところ、35グラムのポリマーが回収された。嵩密度は0.36g/cc、MI(190℃)=5.6g/10分、成分(A)あたりの活性は14.300gポリエチレン/g成分(A)であった。

<実施例-2>

(1) 固体触媒の製造

実施例-1で得た固体触媒5グラムを窒素置換した500ミリリットルのフラスコに小分けし、フラスコを氷水で冷却しながらエチレンと窒素の混合ガスを流通させながら大気圧下で気相予備重合を30分おこなった。この際、内部温度が30℃を越えないように、混合ガスのフィード速度を調節しながら実施した。予備重合終了後、全体の重量を測定した結果、17.4グラムであった。従って、成分(A)あたり14.20gポリエチレン/g成分(A)であった。

(2) エチレンの重合

上記で得た予備重合触媒2グラム用いる以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

<実施例-3および4>

(1) エチレンの重合

実施例-1、2の重合時にトリイソブチルアルミニウムを100ミリグラムを付加成分として追加する以外は全て実施例-1あるいは2と同様に重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

<実施例-5>

(1) エチレンの重合

1.5リットルの攪拌式オートクレーブに、充分に脱水および脱氣したトルエンを500ミリリットル導入し、エチレン置換した後、トリイソブチルアルミニウムを145ミリグラム導入した。温度を60℃に昇温した後、

19

実施例2で得た予備重合触媒成分を1グラム導入し、次いで水素を50cc追加した後、70℃でエチレン圧7kg/cm²Gで2時間重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りである。

<実施例-6>

(1) 固体触媒の製造

成分(C)として日本鍊瓦(株)製のイオン交換樹脂CRB-02を用いた。すなわち、アセトンで充分に洗浄することにより含有する水分を洗い流がし、減圧乾燥処理を行なうことにより得た無水のCRB-02を10グラム用いる以外は、全て実施例-1と同様の方法で固体触媒を製造した。CRB-02の粒径は350~550μmである。その結果、得られた固体触媒1g中には成分(A)が2.60mg含有されていた。

(2) エチレンの重合

上記で得た固体触媒を2グラム用いる以外は全て、実施例-3と同一条件で重合操作を行なった。結果を表-1に示す。

<実施例-7~10>

(1) 成分(B)の製造

実施例-1の成分(B)の製造にあたり成分(i)と成分(ii)を表-2のように変更する以外は全て実施例-1と同一方法で実施した。

(2) 固体触媒の製造およびエチレンの重合

上記で得た成分(B)を用いる以外は全て実施例-1と同一条件で固体触媒の製造し、さらにエチレンを重合させた。結果は表-2に示される通りである。

<比較例-1、2>

(1) 固体触媒の製造

実施例-1において、成分(B)のかわりに、トリイソブチルアルミニウムを9ミリモル用いるか、あるいは、トリイソブチルアルミニウム9ミリモルと(ジメチルアニリニウム)テトラキスベンタフルオロフェニル)ボレートを180マイクロモル用いる以外は全て実施例-1と同一条件で固体触媒を合成した。結果は表-2に示される通りである。

<実施例-11>

(1) エチレン/1-ヘキセン共重合

10

実施例-2で得た固体触媒を1グラム用い1-ヘキセンを30ミリリットル追加し、水素を用いない以外はすべて実施例-5と同一条件で重合操作を行なった。その結果、35.5グラムのポリマーが回収された。このポリマーのMI(190℃)は23.5g/10分であり、ポリマーの融点は112.0℃であった。

<実施例-12>

(1) プロピレンの重合

内容積1.2リットルの攪拌式オートクレーブを充分プロピレンで置換した後、500ミリリットルのプロピレンを導入した。次いで、実施例-1で得た触媒1グラムをアルゴン加圧で導入した後、70℃に昇温し2時間重合操作を行なった。重合終了後、プロピレンモノマーをバージした結果、85.5グラムのポリマーを回収した。従って、触媒活性は34900gポリプロピレン/g成分(A)であり、ポリマーの融点は128.5℃であった。

<実施例-13>

(1) 固体触媒の製造

成分(C)として、デビソン社製の「シリカ948」(平均粒径50μm、細孔容積1.66cc/g)を使用した。

【0045】充分に窒素置換した300mlフラスコに、成分(C)として上記のデビソン社製のシリカを4グラム、上記で得た成分(B)をA1原子換算で32ミリモル、ビス(n-ブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを30マイクロモル導入した。導入後、溶媒のトルエンを攪拌しながら窒素気流下で乾燥し、目的の固体触媒を7.1g得た。

(2) エチレンの重合

実施例5の重合時、上記固体触媒成分を1.0グラム用いる以外は同様に行った。その結果、81.5グラムのポリマーが得られた。成分(A)あたりの活性は47,700(gポリエチレン/g成分(A))であり、嵩密度は0.38g/cc、MI=1.1(g/10分)であった。

【0046】

【表1】

	予備重合 用触媒 使用量 (成分A使用量)	重合時添加物	重合方法	ポリマー 収量 (g)	触媒活性 (gエチレン/ g成分(A))	高密度 (g/cc)	M I 190°C (g/10分)	
実施例-1	無	1 g (2.45mg)	無	気相 70°C 7K 2H	35	14,300	0.36	5.6
-2	有	2 g (1.41mg)	無	↓	27.3	19,400	0.38	10.7
-3	無	1 g	トリイソブチル アルミニウム 100mg	↓	51.0	20,800	0.39	7.8
-4	有	2 g	↓	↓	47.3	33,500	0.41	3.8
-5	無	1 g	トリイソブチル アルミニウム 145mg	スラリー重合 70°C 7K 2H	102.2	72,500	0.31	2.5
-6	有	1 g	無	気相 70°C 7K 2H	20.2	7,800	0.28	15.5

【0047】

* * 【表2】

	成 分 (B) 成 分 (I)	成 分 (II)	収量 (g)	触媒活性 (gエチレン/ g成分(A))	高密度 (g/cc)	M I 190°C (g/10分)
実施例 -7	ブチルボロン酸 (20mM)	トリイソブチル アルミニウム (40mM)	17.2	6,700	0.35	8.9
-8	↓	トリエチルアル ミニウム (40mM)	23.5	9,100	0.36	7.5
-9	エチルボロン酸 (20mM)	トリイソブチル アルミニウム (40mM)	45.2	17,700	0.38	3.2
-10	↓	トリエチルアル ミニウム (20mM) トリイソブチル アルミニウム (20mM)	37.0	15,600	0.38	4.1
比較例 -1	-	トリイソブチル アルミニウム 9ミリモル	2.1	850	測定不可	測定不可
-2	ジメチルアニリニウム テトラキスペンタフル オロエニル) ポレート 0.18ミリモル	↓	2.7	1,100	↓	↓

【0048】

【発明の効果】本発明は、高価なメチルアルモキサンを使用することなく、粒子性状が良好なポリオレフィンを

高収率で提供することを可能にするものであることは、
【発明の概要】の項において前記したところである。

フロントページの続き

(72)発明者 高 浜 智 彦
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内